

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57—177019

⑨ Int. Cl.³
C 08 G 69/44
B 29 D 7/00
C 08 L 77/12
D 01 F 6/82

識別記号

庁内整理番号
6820—4 J
6820—4 J
6768—4 L

⑭ 公開 昭和57年(1982)10月30日
発明の数 3
審査請求 未請求

(全 17 頁)

⑮ 異方性溶融相を形成しうる溶融加工性ポリ
(エステル—アミド)

⑯ 特 願 昭57—55534

⑰ 出 願 昭57(1982)4月5日

優先権主張 ⑱ 1981年4月6日 ⑲ 米国(US)
⑳ 251629

㉑ 発 明 者 ラリー・エフ・チャーボノー
アメリカ合衆国ニュージャージー
州チャサム・ラフアイエツト
・アベニュー166番地

㉒ 発 明 者 ゴードン・ダブリュー・カルン
ダン

アメリカ合衆国ニュージャージー
州ノース・ブレインフィールド
・ロツク・アベニュー1275番
地

㉓ 発 明 者 アンソニー・ジェイ・イースト
アメリカ合衆国ニュージャージー
州マジソン・ナイルズ・アベ
ニュー62番地

㉔ 出 願 人 セラニーズ・コーポレーション
アメリカ合衆国ニューヨーク州
ニューヨーク・アベニュー・オ
ブ・ザ・アメリカス1211番地

㉕ 代 理 人 弁理士 広瀬章一

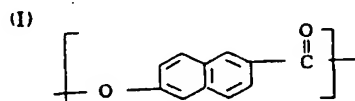
明 細 書

1. 発明の名称

異方性溶融相を形成しうる溶融加工性ポリ
(エステル—アミド)

2. 特許請求の範囲

(I) 本質的に下記のとおりを構成部分 I、II、III、
IV、および場合により V:



III —O—Ar—C(=O)— (式中、Ar は 2,6-
ナフチレン以外の少なくとも 1 個の芳香
環を含む 2 価の基を意味する)、

IV —C(=O)—A—C(=O)— (式中、A は 2 価炭
素環式基を意味する)、

V —Y—Ar'—Z— (式中、Ar' は少な

くとも 1 個の芳香環を含む 2 価の基、Y は
O、NH または NR、Z は NH または NR
をそれぞれ意味し、R は炭素数 1~6 の
アルキル基、またはアリール基を意味す
る)、

(VI) —O—Ar''—O— (式中、Ar'' は少な
くとも 1 個の芳香環を含む 2 価の基を意
味する)、

から構成され、環に結合している水素原子の少
なくとも一部は、場合により、炭素数 1~4 の
アルキル基、炭素数 1~4 のアルコキシ基、ハ
ロゲン、フェニル、およびこれらの組合せより
なる群から選ばれた置換基により置換されても
よく、ポリマー中の部分 I と部分 II のモル量の
合計は約 10~90 モル% の範囲内であつて、
部分 I : 部分 II のモル比は約 1 : 9 ないし 9 :
1 の範囲内であり、部分 IV と部分 V のモル量の
合計は実質的に部分 III のモル量に等しく、部分
IV は約 5~45 モル% の範囲内の量で存在する
ことを特徴とする、約 400℃ より低温で異方

性の溶融相を形成することのできる溶融加工性ポリ(エステルアミド)。

(2) 約350℃より低温で異方性溶融相を形成しうる特許請求の範囲第1項記載の溶融加工性ポリ(エステルアミド)。

(3) ベンタフルオロフェノール中0.1 w/v %濃度で60℃において測定したときに少なくとも約1.0 dl/gの対数粘度を示す特許請求の範囲第1項記載の溶融加工性ポリ(エステルアミド)。

(4) ベンタフルオロフェノール中0.1 w/v %濃度で60℃において測定したときに少なくとも約2.0 dl/gの対数粘度を示す特許請求の範囲第3項記載の溶融加工性ポリ(エステルアミド)。

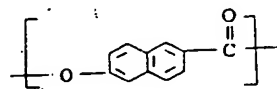
(5) 約1~80モル%の部分I、約1~80モル%の部分II、約5~45モル%の部分III、約5~45モル%の部分IVおよび約0~25モル%の部分Vから本質的になる特許請求の範囲第1項記載の溶融加工性ポリ(エステルアミド)。

(12) 特許請求の範囲第1項記載の溶融加工性ポリ(エステルアミド)から溶融紡糸されてなる繊維。

(13) 特許請求の範囲第1項記載の溶融加工性ポリ(エステルアミド)から溶融押出されてなるフィルム。

(14) 本質的に下記のくり返し部分I、II、III、IVおよび場合によりV:

(I)



(II) $\left[\text{O} - \text{Ar} - \text{C}(=\text{O}) \right]_n$ (式中、Arは2,6-ナフチレン以外の少なくとも1個の芳香環を含む2価の基を意味する)。

(III) $\left[\text{C}(=\text{O}) - \text{A} - \text{C}(=\text{O}) \right]_n$ (式中、Aは少なくとも1個の芳香環もしくは少なくとも1個の2価trans-1,4-シクロヘキシレン基を含む2価の基を意味する)。

(6) 部分Iと部分IIの合計モル量が約20~80モル%の範囲内である特許請求の範囲第1項記載の溶融加工性ポリ(エステルアミド)。

(7) 部分I:部分IIのモル比が約1:3ないし3:1の範囲内である特許請求の範囲第1項記載の溶融加工性ポリ(エステルアミド)。

(8) 部分IIIの2価炭素環式基が少なくとも1個の芳香環または少なくとも1個の2価trans-1,4-シクロヘキシレン基を含むものである特許請求の範囲第1項記載の溶融加工性ポリ(エステルアミド)。

(9) 部分Vが約5~25モル%の範囲内の量で存在する特許請求の範囲第5項記載の溶融加工性ポリ(エステルアミド)。

(10) 約1~60重量%の固体充填材および/または補強材を含有させた、特許請求の範囲第1項記載の溶融加工性ポリ(エステルアミド)を含む成形用配合物。

(11) 特許請求の範囲第1項記載の溶融加工性ポリ(エステルアミド)を含む成形品。

ン基を含む2価の基を意味する)。

(IV) $\left[\text{Y} - \text{Ar}' - \text{Z} \right]_n$ (式中、Ar'は少なくとも1個の芳香環を含む2価の基、YはO、NHまたはNR、ZはNHまたはNRをそれぞれ意味し、Rは炭素数1~6のアルキル基、またはアリール基を意味する)。

(V) $\left[\text{O} - \text{Ar}'' - \text{O} \right]_n$ (式中、Ar''は少なくとも1個の芳香環を含む2価の基を意味する)。

から構成され、環に結合している水素原子の少なくとも一部は、場合により、炭素数1~4のアルキル基、炭素数1~4のアルコキシ基、ハロゲン、フェニル、およびこれらの組合せよりなる群から選ばれた置換基により置換されてもよく、ポリマー中の部分Iと部分IIのモル量の合計は約20~80モル%の範囲内であつて、部分I:部分IIのモル比は約1:3ないし3:1の範囲内であり、部分IVと部分Vのモル量の合計は実質的に部分IIIのモル量に等しく、部分

IVは約5～40モル%の範囲内の量で存在することを特徴とする、約400℃より低温で異方性の溶融相を形成しうる溶融加工性ポリ(エステルアミド)。

(15) 約350℃より低温で異方性溶融相を形成しうる特許請求の範囲第14項記載の溶融加工性ポリ(エステルアミド)。

(16) ペンタフルオロフェノール中0.1w/v%濃度で60℃において測定したときに少なくとも約1.0dl/gの対数粘度を示す特許請求の範囲第14項記載の溶融加工性ポリ(エステルアミド)。

(17) ペンタフルオロフェノール中0.1w/v%濃度で60℃において測定したときに約3.0～9.0dl/gの範囲内の対数粘度を示す特許請求の範囲第16項記載の溶融加工性ポリ(エステルアミド)。

(18) 約5～60モル%の部分I、約5～60モル%の部分II、約10～40モル%の部分III、約5～40モル%の部分IVおよび約0～25モ

ル%の部分Vから本質的になる特許請求の範囲第14項記載の溶融加工性ポリ(エステルアミド)。

(19) 部分Iと部分IIの合計モル量が約30～70モル%の範囲内である特許請求の範囲第14項記載の溶融加工性ポリ(エステルアミド)。

(20) 部分I：部分IIのモル比が約2：3ないし3：2の範囲内である特許請求の範囲第14項記載の溶融加工性ポリ(エステルアミド)。

(21) 部分IIIの2価基が少なくとも1個の芳香環を含有するものである特許請求の範囲第14項記載の溶融加工性ポリ(エステルアミド)。

(22) 部分Vが約5～25モル%の範囲内の量で存在する特許請求の範囲第18項記載の溶融加工性ポリ(エステルアミド)。

(23) 約1～60重量%の固体充填材および/または補強材を含有させた、特許請求の範囲第14項記載の溶融加工性ポリ(エステルアミド)を含む成形用配合物。

(24) 特許請求の範囲第14項記載の溶融加工性

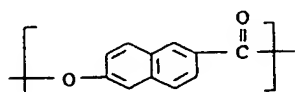
ポリ(エステルアミド)を含む成形品。

(25) 特許請求の範囲第14項記載の溶融加工性ポリ(エステルアミド)から溶融紡糸されてなる繊維。

(26) 特許請求の範囲第14項記載の溶融加工性ポリ(エステルアミド)から溶融押出されてなるフィルム。

(27) 本質的に下記のくり返し部分I、II、III、IV、および場合によりV：

(I)



(II) $\left[\text{O} - \text{Ar} - \text{C}(=\text{O}) \right]$ (式中、Arは2,6-ナフタレン以外の少なくとも1個の芳香環を含む2価の基を意味する)。

(III) $\left[\text{C}(=\text{O}) - \text{A} - \text{C}(=\text{O}) \right]$ (式中、Aは少なくとも1個の芳香環を含む2価の基を意味する)。

(IV) $\left[\text{Y} - \text{Ar}' - \text{Z} \right]$ (式中、Ar'は少なくとも1個の芳香環を含む2価の基、YはO、NHまたはNR、ZはNHまたはNRをそれぞれ意味し、Rは炭素数1～6のアルキル基、またはアリール基を意味する)。

(V) $\left[\text{O} - \text{Ar}' - \text{O} \right]$ (式中、Ar'は少なくとも1個の芳香環を含む2価の基を意味する)。

から構成され、環に結合している水素原子の少なくとも一部は、場合により、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、ハロゲン、フェニル、およびこれらの組合せよりなる群から選ばれた置換基により置換されていてもよく、ポリマー中の部分Iと部分IIのモル量の合計は約30～70モル%の範囲内であつて、部分I：部分IIのモル比は約2：3ないし3：2の範囲内であり、部分IVと部分Vのモル量の合計は本質的に部分IIIのモル量に等しく、

部分IVは約5～35モル%の範囲内の量で存在することを特徴とする、約350℃より低温度で異方性の熔融相を形成しうる熔融加工性ポリ(エステルアミド)。

(28) ペンタフルオロフェノール中0.1w/v%濃度で60℃において測定したときに少なくとも約1.0dl/gの対数粘度を示す特許請求の範囲第27項記載の熔融加工性ポリ(エステルアミド)。

(29) ペンタフルオロフェノール中0.1w/v%濃度で60℃において測定したときに約3.0～9.0dl/gの範囲内の対数粘度を示す特許請求の範囲第28項記載の熔融加工性ポリ(エステルアミド)。

(30) 約15～40モル%の部分I、約15～40モル%の部分II、約15～35モル%の部分III、約5～35モル%の部分IVおよび約0～25モル%の部分Vから本質的になる特許請求の範囲第27項記載の熔融加工性ポリ(エステルアミド)。

(37) 特許請求の範囲第27項記載の熔融加工性ポリ(エステルアミド)を含む成形品。

(38) 特許請求の範囲第27項記載の熔融加工性ポリ(エステルアミド)から熔融紡糸されてなる繊維。

(39) 特許請求の範囲第27項記載の熔融加工性ポリ(エステルアミド)から熔融押出されてなるフィルム。

3. 発明の詳細な説明

合成ポリマーから成形された成形品の使用はここ数十年間に急激に伸びてきた。特に、ポリエステルとポリアミドは一般成形用途ならびに繊維およびフィルムの形成に広く受け入れられてきた。ポリ(エステルアミド)として知られる別の種類のポリマーも、たとえば米国特許第2,547,113; 2,946,769; 3,272,774; 3,272,776; 3,440,218; 3,475,385; 3,538,058; 3,546,178; 3,575,928; 3,676,291; 3,865,792; 3,926,923および4,116,943に開示されている。ポリ¹アミドエステルは西ドイツ特許公開公報第2,950,939および米国特許第4,176,223に開示されている。

(31) 部分Vが約5～25モル%の範囲内の量で存在する特許請求の範囲第30項記載の熔融加工性ポリ(エステルアミド)。

(32) 部分IIがp-オキシベンゾイル部分である特許請求の範囲第27項記載の熔融加工性ポリ(エステルアミド)。

(33) 部分IIIがテレフタロイル部分である特許請求の範囲第27項記載の熔融加工性ポリ(エステルアミド)。

(34) 部分IVがp-アミノフェノールまたはp-フェニレンジアミンから誘導される特許請求の範囲第27項記載の熔融加工性ポリ(エステルアミド)。

(35) 部分Vがヒドロキノンから誘導される特許請求の範囲第27項記載の熔融加工性ポリ(エステルアミド)。

(36) 約1～60重量%の固体充填材および/または補強材を含有させた、特許請求の範囲第27項記載の熔融加工性ポリ(エステルアミド)を含む成形用配合物。

多くのポリエステル、ポリアミドおよびポリ(エステルアミド)が一般用途に適した機械的性質を有してはいるが、大部分のポリエステル、ポリアミドおよびポリ(エステルアミド)は高強度用途に対しては機械的性質が十分高くないために不向きである。補強剤を使用しなくても高強度用途に適している1群のポリマーとして、従来のポリマーに比べて機械的性質の全般的総合バランスが実質的に高い新規な種類のポリマーがある。

かかるポリマーは、「液晶性」、「液晶」、「熱互変性(thermotropic)」、「メソゲン性(mesogenic)」および「異方性」をはじめとする各種の用語により記述されてきた。簡単に述べると、この新規種類のポリマーは分子鎖の規則的な平行配列を含むものと考えられている。分子がこのような配列した状態をししば液晶状態または液晶状態のネマチック相と言う。この種のポリマーは、一般に長く、偏平で、分子の長軸に沿

つてかなり剛性の高いモノマーから製造され、通常は同軸または平行な連鎖伸長結合を有している。

メルトアニソトロピー（溶融異方性）を示すポリエステルを開示した文献としては、(a) W. J. Jackson, Jr., H. F. Kuhfuss および T. F. Gray, Jr., 「自己強化熱可塑性ポリエステル X 7 G-A」米国プラスチック工業会、強化プラスチック/複合体部会、第30回年次技術会議(1975)、セクション17-D、1~4ページ、(b)ベルギー特許第828,935 および第828,936、(c)オランダ特許第750,555, (d)西ドイツ特許第2,520,819、2,520,820、2,722,120、2,834,535、2,834,536 および2,834,537、(e)特開昭50-43,223号、同52-13,211号、同53-17,692号、および同53-21,293号(f)米国特許第3,991,013；3,991,014；4,057,597；4,066,620；4,067,852；4,075,262；4,083,829；4,093,595；4,118,372；4,130,545；4,130,702；4,146,702；

4,148,774；および再発行特許3,035,2がある。

米国特許第4,182,842には芳香族ジカルボン酸、エチレングリコールおよびp-アミノ安息香酸から製造されたポリ（エステルアミド）が開示されている。かかるポリ（エステルアミド）は、W. J. Jackson, Jr. および H. F. Kuhfuss, 「液晶ポリマーIII-p-アミノ安息香酸およびポリ（エチレンテレフタレート）からのポリ（エステルアミド）の製造と性質」、J. Appl. Polym. Sci., Vol. 25, No. 8, p. 1685-94 (1980)にも開示されている。同様の開示が特開昭54-12,527,1号にもある。しかし、以上の文献はいずれも本発明のポリ（エステルアミド）を開示していないし、またこれを示唆してもいない。

ヨーロッパ特許出願第793,012,76.6（公開第0007,715）は、p-アミノフェノールおよびp-N-メチルアミノフェノールから選ばれた1種またはそれ以上のアミノフェノール類の残基

4,153,779；4,156,070；4,159,365；4,161,470；4,169,933；4,181,792；4,183,895；4,184,996；4,188,476；4,201,856；4,219,461；4,224,433；4,228,218；4,230,817；4,232,143；4,232,144；4,238,598；4,238,599；4,245,082；および4,245,084；ならびに(g)英国特許第2,002,404；2,008,598A および2,030,158Aが挙げられる。本出願人の米国特許出願第5,408,9（出願日1979.7.2）；9,100,3（同1979.11.5）；10,957,3（同1980.1.4）；10,957,5（同1980.1.4）；12,875,9（同1980.3.10）；12,877,8（同1980.3.10）および16,901,4（同1980.7.15）も参照できる。

液晶性ポリアミドローンを開示する代表的文献としては、米国特許第3,673,143；3,748,299；3,767,756；3,801,528；3,804,791；3,817,941；3,819,587；3,827,998；3,836,498；4,016,236；4,018,735；

ならびに1種またはそれ以上のジカルボン酸類の残基からなる溶融加工できる（溶融加工性）繊維形成ポリ（エステルアミド）を開示している。このポリ（エステルアミド）は、該アミノフェノールまたは該酸のいずれかから誘導された鎖状2官能性残基と芳香族2官能性残基とを成る比率で含有する。鎖状2官能性残基と芳香族2官能性残基は、分解温度より低温で融解し、しかも溶融状態で光学的異方性を示す生成物を生ずるようになる。このEPC出願は、6-オキシナフトイル部分を含有する本発明のポリ（エステルアミド）を開示も示唆もしていない。

米国特許第3,859,251は、アクリル系脂肪族ジカルボン酸から誘導された単位を50~100モル%の割合で含有するジカルボキシル部分を含むポリ（エステルアミド）を開示している。上記単位は、本発明のポリ（エステルアミド）においては必要ではない。しかも、この米国特許はp-オキシベンゾイル部分の存在を開示しているが、本発明におけるような6-オキシ-2-ナ

フトイル部分を含有するポリ(エステル—アミド)の有用性については開示も示唆もしていない。

米国特許第3,809,679には、ジカルボン酸ジハロゲン化物と特定的一般式のジヒドロキシ化合物とから誘導されたり返し構造単位10～90モル%およびジカルボン酸ジハロゲン化物と特定一般式のジアミノ化合物とから誘導されたり返し構造単位10～90モル%からなるポリ(エステル—アミド)が開示されている。このポリ(エステル—アミド)は、本発明のポリ(エステル—アミド)に含まれている6-オキシ-2-ナフトイル部分のような芳香族ヒドロキシ酸から誘導される構造部分を明らかに除外するものである。しかも、開示されているポリ(エステル—アミド)の全部とは言わないまでも、その大部分は溶融加工が容易でなく、また異方性溶融相の存在についても言及されていない。

本出願人の米国特許出願第214,557号(発明者A. J. East他2名)は、オキシナフトイル部分を含有し、溶融相が異方性を示す溶融加工可能な

ポリ(エステル—アミド)を開示している。これに開示されているポリ(エステル—アミド)は、本発明とは異なり、芳香族ヒドロキシ酸から誘導される別の構造部分を含有していない。本発明のポリ(エステル—アミド)は、オキシナフトイル部分と共に、かかる別の部分(例、オキシベンゾイル部分)をも含有するが、やはり溶融異方性と溶融相のすぐれたトラクタビリティ(tractability)の両方の性質を示す。

よつて、本発明の目的は、高品質の成形品、溶融紡糸繊維および溶融押出フィルム形成に適した改良されたポリ(エステル—アミド)を提供することである。

本発明の別の目的は、トラクタビリティが非常に高い溶融相を形成する改良されたポリ(エステル—アミド)を提供することである。

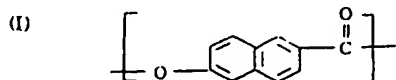
本発明のさらに別の目的は、分解温度よりかなり低温で異方性の溶融相を形成し、高品質の繊維、フィルムおよび成形品を形成しうる改良されたポリ(エステル—アミド)を提供することである。

本発明のまた別の目的は、約400℃以下、好しくは約350℃より低い温度で異方性の溶融相を形成しうる、溶融加工性の改良されたポリ(エステル—アミド)を提供することである。

本発明の別の目的は、密着性と耐疲労性が向上し、曲げ強さ(transverse strength)が大きい改良された溶融加工性ポリ(エステル—アミド)を提供することである。

上記およびその他の本発明の目的ならびに、その範囲、特徴および利用については、以下の詳細な説明から当業者には明らかとなる。

本発明により、約400℃より低温で異方性の溶融相を形成することができる溶融加工性(すなわち、溶融加工可能な)ポリ(エステル—アミド)が提供される。このポリ(エステル—アミド)は、本質的に下記のくり返し構成部分(以下、部分と略記することもある)I、II、III、IVおよび、場合により、V



(III) (式中、Arは2,6-ナフタレン以外の少なくとも1個の芳香環を含む2価の基を意味する)、

(III) (式中、Aは2価芳香環式基を意味する)、

(IV) (式中、Ar'は少なくとも1個の芳香環を含む2価の基、YはO、NHまたはNR、ZはNHまたはNRをそれぞれ意味し、Rは炭素数1～6のアルキル基、またはアリール基を意味する)、

(V) (式中、Ar'は少なくとも1個の芳香環を含む2価の基を意味する)、

から構成され、環に結合している水素原子の少なくとも一部は、場合により、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、ハロゲン、

フェニル、およびこれらの組合せよりなる群から選ばれた置換基により置換されていてもよく、ポリマー中の部分Ⅰと部分Ⅱの合計モル量は約10～90モル%の範囲内であつて、部分Ⅰ：部分Ⅱのモル比は約1：9ないし9：1の範囲内であり、部分Ⅳと部分Ⅴの合計モル量は実質的に部分Ⅲのモル量に等しく、部分Ⅳは約5～45モル%の範囲内の量で存在することを特徴とする。

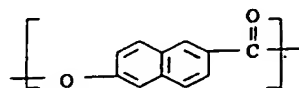
以下、本発明を詳述する。

本発明のポリ(エステルアミド)は少なくとも4種類のくり返し構成部分を含むが、これらの部分を組合わせてポリ(エステルアミド)を構成すると、普通とは異なつた光学的異方性を示す熔融相を形成することが見出された。このポリマーは約40℃より低溫(たとえば、約35℃より低溫)で異方性の熔融相を形成する。ポリマー融解温度の確認は、走査示差熱量計(DSC)を使用し、昇温速度20℃/分で走査をくり返しながらDSC融解転移のピークを観察することにより行なうことができる。本発明のポリ(エステル

アミド)は走査示差熱量法により測定して一般に約200℃以上、好ましくは約250℃以上の融解温度を示す。また、本発明のポリ(エステルアミド)は2以上のDSC転移温度を示すこともある。

本発明のポリ(エステルアミド)は、熔融状態で異方性(すなわち、液晶性)を示すことができるために、熔融加工により高度に配向した分子構造をもつ製品を容易に形成しうる。好ましいポリ(エステルアミド)は、以下により詳しく説明するように、約250～350℃の範囲内の温度で熔融加工を施すことができるものである。

本発明のポリ(エステルアミド)は、4種類の必須部分を含有する。部分Ⅰは6-オキシ-2-ナフトイル部分とすることができ、これは下記の構造式



を有する。上の構造式に特に示してはいないが、

芳香環上に存在する水素原子の少なくとも一部は置換されていてもよい。部分Ⅰを誘導することのできる環置換化合物の代表例としては、6-ヒドロキシ-5-クロロ-2-ナフトエ酸、6-ヒドロキシ-5-メチル-2-ナフトエ酸、6-ヒドロキシ-5-メトキシ-2-ナフトエ酸、6-ヒドロキシ-7-クロロ-2-ナフトエ酸、6-ヒドロキシ-5,7-ジクロロ-2-ナフトエ酸などが挙げられる。環置換基が存在すると、得られるポリマーの物理的性質が或る程度変化する傾向がある(たとえば、ポリマー軟化温度の低下、衝撃強度の向上、或いは固体ポリマーの結晶度の低下が見られることがある)。固体状態において最適の結晶化度のポリ(エステルアミド)が求められる好適態様においては、環置換基は存在させない。

当業者には明らかなように、部分Ⅰは非置換の6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸またはその誘導体から誘導しうる。6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸の好都合な実験室的製造法はK. Fries 他、Berichte, Vol. 58, 2835～45 (1925)

に記載されている。また、米国特許第1,593,816は、二酸化炭素とβ-ナフトールのカリウム塩との反応による6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸の合成法を開示している。

第2の必須部分(すなわち、部分Ⅱ)は、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸およびその誘導体以外の芳香族ヒドロキシ酸から誘導される。部分Ⅱは構造式 $\text{SO} - \text{Ar} - \text{C}(=\text{O})$ (式中、Arは2,6-ナフチレン以外の少なくとも1個の芳香環を含む2価の基)を有する。部分Ⅱは好ましくは対称芳香族ヒドロキシ酸から誘導される。「対称」とは、該部分をポリマー主鎖内の他の部分に結合している2価の結合が1または2以上の環上で対称的な位置にある(たとえば、縮合環系上にあるときは互いにパラの関係または対角線上に位置する)ことを意味する。

ヒドロキシ酸から誘導される対称芳香族部分として有用な好ましい部分はp-オキシベンゾイル部分である。部分Ⅱを誘導しうる他の芳香族ヒドロキシ酸としては、m-ヒドロキシ安息香酸、7

ーヒドロキシ-2-ナフトエ酸、4-ヒドロキシ-4'-カルボキシビフェニル、4-ヒドロキシ-4'-カルボキシジフェニルエーテル、3-クロロ-4-ヒドロキシ安息香酸、3,5-ジクロロ-4-ヒドロキシ安息香酸、3-メチル-4-ヒドロキシ安息香酸、3,5-ジメチル-4-ヒドロキシ安息香酸、3-メトキシ-4-ヒドロキシ安息香酸、3,5-ジメトキシ-4-ヒドロキシ安息香酸などが挙げられる。

部分IIも部分Iと同様に置換されていてもよいが、非常に満足すべきポリマーは部分IIが環置換基を有しない場合に生成しうる。

ポリマー中の部分Iと部分IIのモル量の合計は約10～90モル%の範囲内である。ポリマー中の部分Iと部分IIの合計モル量が約20～80モル%の範囲内であるのが好ましく、この合計モル量が約30～70モル%の範囲内であるのが特に好ましい。部分I：部分IIのモル比は約1：9ないし9：1の範囲内である。部分I：部分IIのモル比は好ましくは約1：3ないし3：1の範囲内

るか、成いは対角線上に位置する)ことを意味する。

本発明のポリ(エステル-アミド)において対称ジカルボキシアリール部分として有用な好ましい部分はテレフタロイル部分である。非対称ジカルボキシアリール部分の1例はイソフタロイル部分である。部分IIIも部分Iと同様に置換されたものでもよいが、ジカルボキシアリール部分が環置換基を含まない場合に非常に満足すべきポリマーを生成しうる。

他の2価の炭素環式基としては、4,4'-ビフェニレン、1,2-エチレンビス(4-オキシフェニル)、2,6-ナフタレン、m-フェニレン、2,7-ナフタレン、trans-1,4-シクロヘキシレン、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシル)などが挙げられる。

Aが少なくとも1個の2価シクロヘキシレン基を含む場合、trans配置のシクロヘキシレン基のみが溶融相において異方性を示すポリ(エステル-アミド)を生ずることが判明した。これは、cis

であり、特に好ましくは約2：3ないし3：2の範囲内である。すなわち、部分Iと部分IIの個々のモル量はそれぞれ約1～80モル%の範囲内である。より具体的には、部分IおよびIIがそれぞれ約5～60モル%の範囲内であるのが好ましく、部分IおよびIIがそれぞれ約15～40モル%の範囲内であるのが特に好ましい。

第3の必須部分(すなわち、部分III)は、式

$$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{---C---A---C---} \end{array} \quad (\text{式中、Aは2価の炭素環式基})$$

で示される炭素環式ジカルボキシ部分である。基Aは少なくとも1個の芳香環または少なくとも1個の2価trans-1,4-シクロヘキシレン基を含むものであるのが好ましい。部分IIIはより好ましくはジカルボキシアリール部分であり、さらに特に好ましくは対称ジカルボキシアリール部分である。「対称」とは、該部分をポリマー主鎖内の他の部分に結合している2価の結合が1または2以上の環上で対称的な位置にある(たとえば、ナフタレン環上にあるときには互いにパラの関係にあ

配置のシクロヘキシレン基の存在によりポリマー分子の棒様の性質が崩壊および破壊すること起因するものと考えられる。もつとも、ポリマーの総量に比べて比較的少量のcis配置のシクロヘキシレン基は許容でき、それにより溶融状態のポリマーの異方性に著しい影響は生じない。ただし、ポリマー中に存在するtrans配置のシクロヘキシレン基の量はできるだけ多い方が好ましく、したがって、シクロヘキシレン基の少なくとも90% (例、95%またはそれ以上) がtrans配置であるのが好ましい。

trans-およびcis-1,4-シクロヘキサンジカルボン酸の相互の識別は、NMR およびIR分光法のような技術により、ならびにそれらの融点により可能である。融点検量線により、異性体混合物中のtrans-およびcis-1,4-シクロヘキサンジカルボン酸のそれぞれの相対的な量が決定できる。

部分IVはポリマー中のアミド結合を形成するとのできる芳香族モノマーを喪失す。部分IVは構

造式 $\text{Y}-\text{Ar}'-\text{Z}$ を有し、式中 Ar' は少なくとも1個の芳香環を含む2価の基、 Y は O , NH または NR 、 Z は NH または NR をそれぞれ意味し、 R は炭素数1~6のアルキル基、またはアリール基を意味する。 R は好ましくは炭素数1~6の直鎖アルキル基であり、より好ましくはメチル基である。

好ましくは Ar' は対称2価芳香族部分からなる。「対称」とは、該部分をポリマー主鎖内の他の部分に結合している2価の結合が1または2以上の環上で対称的な位置にある（たとえば、ナフタレン環上にあるときには互いにバラの関係にあるか、或いは対角線上に位置する）ことを意味する。特に好ましい態様では Ar' は p -フェニレン基からなる。

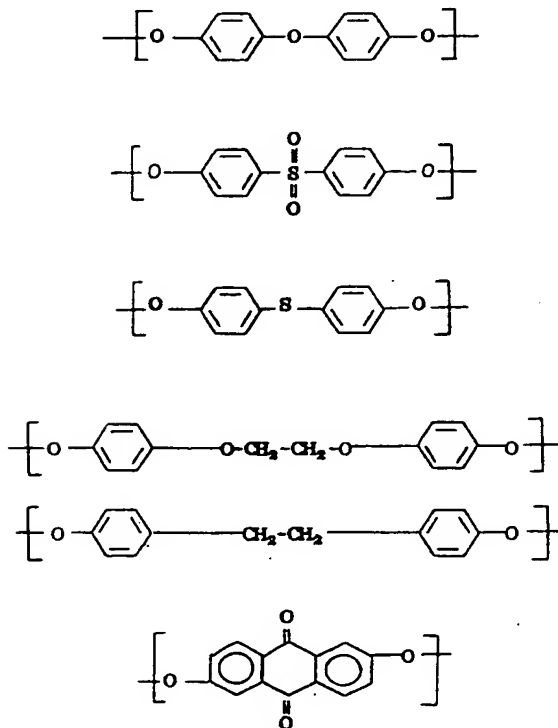
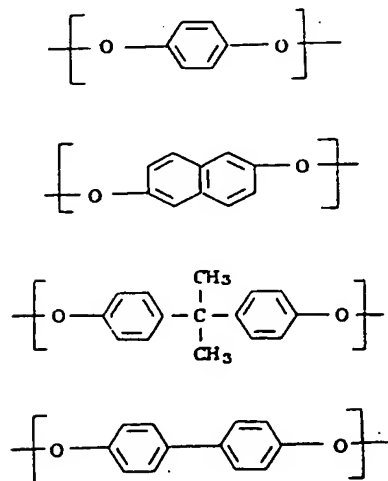
部分IVを誘導しうるモノマーの例としては p -アミノフェノール、 p - N -メチルアミノフェノール、 p -フェニレンジアミン、 N -メチル- p -フェニレンジアミン、 N , N' -ジメチル- p -フェニレンジアミン、 m -アミノフェノール、3-メ

チル-4-アミノフェノール、2-クロロ-4-アミノフェノール、4-アミノ-1-ナフトール、4-アミノ-4'-ヒドロキシジフェニル、4-アミノ-4'-ヒドロキシジフェニルエーテル、4-アミノ-4'-ヒドロキシジフェニルメタン、4-アミノ-4'-ヒドロキシジフェニルエタン、4-アミノ-4'-ヒドロキシジフェニルスルホン、4-アミノ-4'-ヒドロキシジフェニルスルフィド、4,4'-ジアミノフェニルスルフィド（チオジアニリン）、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、2,5-ジアミノトルエン、4,4'-エチレンジアニリン、4,4'-ジアミノジフェノキシエタンなどが挙げられる。

やはり、部分IVも置換されていてもよいが、置換のない方が好ましい。

上述した4種類の必須部分のほか、本発明のポリ（エステルアミド）はさらに別の部分（部分V）を含有していてもよい。部分Vはジオキシアリール部分と言うことができ、これは一般式 $\text{Y}-\text{O}-\text{Ar}'-\text{O}-\text{Y}$ で表わされ、式中 Ar' は少なく

とも1個の芳香環を含む2価の基を意味する。部分Vは、前と同様の意味で対称であるのが好ましい。本発明のポリ（エステルアミド）における対称ジオキシアリール部分として有用な好ましい部分としては、下記構造式



で示される部分、ならびにこれらの混合物が挙げられる。ジオキシアリール部分に環置換がない場合に非常に満足すべきポリマーが形成される。

特に好ましいジオキシアリール部分は、



であり、これはヒドロキノンから容易に誘導される。部分Vを誘導しうる環置換化合物の代表例としては、メテルヒドロキノン、クロロヒドロキノン、ブロモヒドロキノン、フエニルヒドロキノンなどがある。非対称ジオキシアリール部分の1例はレゾルシンから誘導されるものである。

部分IVとVのモル量の合計は部分IIのモル量と実質的に等しく、部分IVは約5～45モル%の範囲内の量で存在する。たとえば、本発明の溶融加工性ポリ(エステル-アミド)は約5～45モル%の部分II、約5～45モル%の部分IVおよび約0～25モル% (例、5～25モル%)の部分Vを含有する。好ましくは部分IVは約5～40モル%の範

カルボキシ単位合計モル量に実質的に等しくなる。

ポリマー中の部分II、IVおよびVのモル量の合計(モル%)は、100モル%から部分Iと部分IIの合計モル量を差引くことにより算出されることも当業者には当然明らかであろう。

ポリマー形成により各種の構成部分はランダムな配置で存在する傾向を有しよう。

上記の各部分の環上に置換基が存在する場合、この置換基は炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、ハロゲン、フエニルおよびこれらの組合せよりなる群から選ばれる。

上に述べたもの以外の他のエステル形成性部分(例、ジカルボキシ、ジオキシまたはヒドロキシカルボキシ単位)も、これらが上に規定した本発明のポリ(エステル-アミド)が示す望ましい異方性の融融相に悪影響を及ぼすことがなく、また生成したポリマーの融解温度を約400℃より高い温度に上昇させることがないならば、本発明のポリ(エステル-アミド)中に少量だけ存在させて

図内、部分IIは約10～40モル%の範囲内の量でそれぞれ存在する。さらに好ましい態様においては、部分IVは約5～35モル%の範囲内の量で存在する。

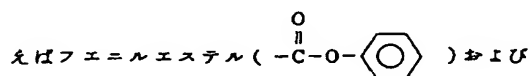
本発明のポリ(エステル-アミド)は、たとえば約1～80モル%の部分I、約1～80モル%の部分II、約5～45モル%の部分III、約5～45モル%の部分IVおよび約0～25モル%の部分Vから本質的になる。好ましい組成は、本質的に、約5～60モル%の部分I、約5～60モル%の部分II、約10～40モル%の部分III、約5～40モル%の部分IVおよび約0～25モル%の部分Vからなる。さらに好ましい組成は、本質的に、約15～40モル%の部分I、約15～40モル%の部分II、約15～35モル%の部分III、約5～35モル%の部分IVおよび約0～25モル%の部分V(例、約5～25モル%の部分V)からなる。当業者には明らかなように、本発明のポリ(エステル-アミド)内に存在するアミド形成単位と、存在すればジオキシ単位、との合計モル量は、ジ

もよい。

本発明のポリ(エステル-アミド)は、利用し



$\text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ -\text{NH}-\text{C}-\text{CH}_2, \text{ または } -\text{NR}-\text{C}-\text{CH}_2$ 末端基を一般に示す。当業者には明らかなように、このような末端基は任意にキャップすることができ、たとえば、酸性末端基は各種のアルコール類で、またヒドロキシル末端基は各種の有機酸でキャップしてもよい。したがって、場合によつては、たと



$\text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3$ のような末端キャップ単位をポリマー連鎖の末端に存在させることもできる。本発明のポリマーはまた、所望により、バルク状態または既に付形の済んだ造形品の形態において、酸素含有雰囲気(例、空気)中でその

融点より低い温度に短時間（例、数分間）加熱することにより、少なくともある程度まで酸化架橋することもできる。

本発明のポリ（エステル-アミド）は、ヘキサフルオロイソプロパノールおよび0-クロロフェノールを含めすべての一般溶媒に実質的に不溶性を示す傾向があり、したがって溶液加工には向きである。しかし、予想外なことに、本発明のポリマーは後述するような一般の溶融加工法により容易に加工することができる。また、多くの組成がペンタフルオロフェノールにはある程度まで可溶である。

本発明のポリ（エステルアミド）は一般に重量平均分子量（製造したままでの）が約5,000～50,000、好ましくは約10,000～30,000、たとえば約15,000～17,500である。このような分子量の測定は、ポリマーの溶液形成を伴わない標準的測定法、たとえば圧縮成形フィルムについて赤外分光法により末端基を定量することにより実施できる。または、ペンタフルオロフェ

ノール溶液中で光散乱法を用いて分子量を測定することもできる。

本発明のポリ（エステル-アミド）は約200～400℃の範囲内の温度で溶融加工を受けることができる。好ましくは、このポリマーは約250～350℃、より好ましくは約270～330℃の範囲内の温度で溶融加工される。

本発明のポリ（エステル-アミド）の融解温度（ T_m ）はそのポリ（エステル-アミド）の組成に応じて広範囲にわたる。

本発明のポリ（エステル-アミド）は、熱処理を受ける前で、対数粘度（I. V.）が少なくとも約1.0 dl/g、好ましくは約2.0 dl/g（例、約3.0～9.0 dl/g）（ただしこれらはペンタフルオロフェノール中0.1 w/v%の濃度において60℃で測定した場合）である。

本発明のポリ（エステル-アミド）は、これから溶融紡糸した繊維が、Niフィルターを通したCu-K α 線と平板カメラとを用いた測定で、結晶性重合物質に特有のX線回折図を示すという意味

で、一般に結晶性であると考えられる。前述したように環置換基が存在するか、または2,2-ビス〔4-ヒドロキシフェニル〕プロパンのような成る種のアリアルジオールが存在する場合には、得られたポリ（エステル-アミド）の固相における結晶^性が実質的に低くなり、配向した非晶質繊維に特有の回折図を示すこともある。このように、結晶性が一般に認められるにもかかわらず、本発明のポリ（エステル-アミド）はいずれの場合にも容易に溶融加工しうる。

本発明のポリ（エステル-アミド）は容易に引くことができ（すなわち、トラクタビリティが高く）、溶融ポリマー中に普通には見られない程度の秩序が現れる異方性の溶融相を形成する。本発明のポリ（エステル-アミド）のすぐれたトラクタビリティは、少なくとも部分的には、部分I、すなわち、6-オキシ-2-ナフトイル部分の存在に起因する。ポリマーのトラクタビリティはポリマー中の部分Iのモル濃度と相関することが認められた。

本発明のポリ（エステル-アミド）は溶融相において容易に液晶を形成する。かかる異方性は、造形品を形成するための溶融加工に適合した温度で現れる。溶融ポリマー中のかかる秩序は、直交偏光子を利用した慣用の偏光法により確認しうる。より具体的には、異方性の溶融相の確認は、Leitz偏光顕微鏡を使用し、窒素雰囲気下にLeitzホット・ステージ上の試料を40倍の倍率で観察することにより好都合に実施できる。本発明のポリマーのメルトは光学的に異方性である、すなわち、直交偏光子の間で検査したときに光を透過させる。静止（static）状態にあつても試料が光学的異方性を示す場合、光は透過する。

本発明のポリ（エステル-アミド）は、縮合により所要のくり返し構成部分を形成する官能基を有しているそれぞれの有機モノマー化合物を反応させることのできる多様な方法により形成することができる。たとえば、各有機モノマー化合物の官能基はカルボン酸基、ヒドロキシル基、エステル基、アシルオキシ基、酸ハロゲン化物、アミン

差などでよい。これらの有機モノマー化合物は、熱交換流体を存在させずに、溶融アシドリシス法により反応させることができる。この場合、モノマー化合物をいつしよにまず加熱して、これらの反応物質の溶融体を形成する。反応を続けていくと、固体ポリマー粒子が生成し、溶融体中に懸濁する。縮合の最終段階で、生成した揮発物質（例、酢酸または水）の除去を容易にするために真空を利用してよい。かかる方法はヨーロッパ特許出願第79301276.6（公開番号0 007 715）に開示されている。

本出願人の米国特許第4,067,852（Gordon W. Calundann）にはスラリー重合法が記載されている。この方法は、完全に芳香族のポリエステル製造に関するものであるが、本発明のポリ（エステル-アミド）の形成にも利用できる。この方法では、固体生成物は熱交換媒体中に懸濁される。

上述した溶融アシドリシスまたは米国特許第4,067,852のスラリー重合法のいずれを用いる

852の方法に任意に使用しうる触媒の例としては、アルキルスズオキシド（例、ジブチルスズオキシド）、ジブチルスズオキシド、アルキルスズ酸、スズのアシルエステル、二酸化チタン、アルコキシチタンシリケート、チタンアルコキシド、カルボン酸のアルカリおよびアルカリ土金属塩（例、酢酸ナトリウム）、ルイス酸（例、BF₃）、ハロゲン化水素（例、HCl）などの気体状酸触媒などが挙げられる。触媒の使用量は一般的にはモノマーの全量に基いて約0.001～1重量%、特に約0.01～0.12重量%である。

かくして生成したポリエステル分子量は固体状態重合法によりさらに増大させることもできる。この方法は、粒子状のポリマーを流動する不活性ガス雰囲気（例、流動窒素雰囲気）中においてそのポリマーの融解温度より約20℃低い温度に10～12時間加熱することにより行なわれる。

本発明のポリ（エステル-アミド）は溶融加工により容易に多様な造形品、たとえば三次元造形品、繊維、フィルム、テープなどを形成すること

にしても、ヒドロキシ酸部分（すなわち、部分ⅠおよびⅡ）、アミド形成部分（部分Ⅳ）ならびに任意成分のジオキシアリール部分（部分Ⅴ）を誘導する各有機モノマー反応物質は、これらのモノマーの通常のヒドロキシル基をエステル化した変性形態でまず供給する（すなわち、アシルエステルとして供給する）こともできる。たとえば、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、p-アミノフェノールおよびヒドロキノンは、それぞれのヒドロキシ基をエステル化した低級アシルエステルの形態で反応物質として供給してもよい。低級アシル基は炭素数約2ないし約4のものが好ましい。好ましくは、部分Ⅰ、Ⅱ、ⅣおよびⅤを形成する有機化合物は酢酸エステルとして供給される。また、部分Ⅳのアミン基も低級アシルアミドとして供給しうる。したがって、縮合反応に特に好ましい反応物質は、6-アセトキシ-2-ナフトエ酸、p-アセトキシ安息香酸、p-アセトキシアセトアニリドおよびヒドロキノン・ジアセテートである。

溶融アシドリシス法または米国特許第4,067,

852の方法に任意に使用しうる触媒の例としては、アルキルスズオキシド（例、ジブチルスズオキシド）、ジブチルスズオキシド、アルキルスズ酸、スズのアシルエステル、二酸化チタン、アルコキシチタンシリケート、チタンアルコキシド、カルボン酸のアルカリおよびアルカリ土金属塩（例、酢酸ナトリウム）、ルイス酸（例、BF₃）、ハロゲン化水素（例、HCl）などの気体状酸触媒などが挙げられる。触媒の使用量は一般的にはモノマーの全量に基いて約0.001～1重量%、特に約0.01～0.12重量%である。

約1～60重量%の固体充填材（例、タルク）および/または補強材（例、ガラス繊維）を混入して、本発明のポリ（エステル-アミド）から成形用配合物を形成することもできる。

本発明のポリ（エステル-アミド）はまた、粉末状または液体分散液から被覆が行なわれるコーティング材料としても使用できる。

繊維およびフィルムを形成する場合、押出オリフィスは、かかる造形品の溶融押出の際に慣用されるものから選択しうる。たとえば、重合体フィルムを形成する場合には矩形スリットの形状の付形押出オリフィス（すなわち、スリットダイ）が

使用できる。フィラメント状の材料を形成する場合に、使用する紡糸口金は1個ないし好ましくは複数の押出オリフィスを有している。たとえば、ポリエチレンテレフタレート¹の溶融紡糸に慣用されているような、直径約1〜60ミル(0.025〜1.52mm)(例、5〜40ミル、すなわち0.13〜1.0mm)の孔を1ないし2000個(例、6ないし1500個)有する標準的な円錐型紡糸口金を利用しうる。約20〜200本の連続フィラメントからなる糸(ヤーン)が一般に形成される。溶融紡糸可能な本発明のポリ(エステル-アミド)はその融解温度より高温、たとえば好適範囲においては約270〜330℃の温度で押出オリフィスに供給される。

竹形オリフィスから押出された後、得られたフィラメント材またはフィルムは長さ方向に進んで固化または急冷帯域に送られ、ここで溶融状のフィラメント材またはフィルムは固体のフィラメント材またはフィルムに変換される。得られた繊維は一般に1フィラメント当り約2〜40デニール、

好ましくは約3〜5デニールの太さである。

得られたフィラメント材またはフィルムは場合により熱処理に付して、その物理的性質をさらに高めることもできる。繊維またはフィルムの直線強度(強力)は一般にかかる熱処理により増大する。より具体的には、繊維またはフィルムを、ポリマーの融解温度より低温で、応力下または応力を加えずに、不活性雰囲気(例、窒素、アルゴン、ヘリウム)或いは流動する酸素含有雰囲気(例、空気)中において、所望の特性向上が得られるまで熱処理するのが好ましい。熱処理時間は一般に数分から^数日までの範囲に及ぶ。一般に、製品を熱処理するにつれて、その融解温度は徐々に上昇する。したがって、熱処理雰囲気の温度は、熱処理中に段階的または連続的に高めていってもよく、或いは一定水準に保持していてもよい。たとえば、製品を250℃に1時間、260℃に1時間、さらに270℃に1時間加熱する方法をとることができる。または、製品をその融解温度より約10〜20℃低い温度に約45時間加熱しても

よい。最適な熱処理条件は、ポリ(エステル-アミド)の具体的な組成およびその製品の加工履歴により変動しよう。

本発明のポリ(エステル-アミド)から形成された繊維は、紡糸したままで完全に配向しており、高性能用途に使用するのに適合した十分に満足すべき物理的性質を示す。紡糸したままの繊維は、一般に少なくとも約1 g/d(例、約3〜10 g/d)の平均単フィラメント直線強度と少なくとも、約200 g/d(例、約300〜800 g/d)の平均単フィラメント引張モジュラスとを示し、また高温(例、約150〜200℃)で顕著な寸法安定性を示す。熱処理(すなわち、アニーリング)の後では、本発明により得られる繊維は一般に少なくとも5 g/d(例、15〜40 g/d)の平均単フィラメント直線強度を示す。かかる特性により、この繊維は、タイヤコード、ならびにその他のコンベヤベルト、ホース、ロープ、ケーブル、樹脂補強材などの産業用途に特に有利に使用することができる。本発明のポリ(エステル-アミド)から形成したフィル

ムは、荷造テープ、ケーブル外皮、磁気テープ、モーター誘電フィルムなどとして使用できる。これらの繊維およびフィルムは固有の耐燃焼性を示す。

本発明のポリ(エステル-アミド)は、完全芳香族ポリエステルのような公知ポリマーに比べて、密着性と耐疲労性が向上し、曲げ強度が増大していることが予想される。

以下に実施例を挙げて本発明を具体的に例示する。

ただし、本発明はこれらの具体例に制限されるものではないことは当然である。

実施例 1

本実施例は、30:30:20:20のモル比の6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、p-ヒドロキシ安息香酸、テレフタル酸およびp-アミノフェノール(またはこれらの誘導体)からのポリ(エステル-アミド)の製造を例示する。

300mlの三口ポリマーフラスコに、パドル(かい)形の密封ガラス攪拌子、ガス導入管、

ならびに蒸留ヘッドと冷却器（コンデンサ）を取付けた。このフラスコに、6-アセトキシ-2-ナフトエ酸 34.5g (0.15モル)、p-アセトキシ安息香酸 27.0g (0.15モル)、テレフタル酸 16.6g (0.10モル) および p-アセトキシアセトアニリド 20.0g (0.104モル) を入れた。酢酸ナトリウム 0.02g を触媒として加えた。フラスコを排気し、窒素で3回フラッシュした。次いで、窒素ガスを緩やかに流しながらフラスコを油浴で250℃に加熱した。内容物は急速に溶解して不透明なスラリーになつたので、攪拌を開始した。急速に溜出しはじめた酢酸をメスシリンダーに捕集した。250℃に15分加熱したところで、1.1mL (理論量の38%) の酢酸が捕集されていた。この時点で、メルトは全く突然に塊状に変化し、カッテージチーズに似た外観を呈した。しかし、加熱攪拌を続けていくと、その後15分かかつてメルトは再び滑らかでクリーム味を帯びた白色になつた。250℃に合計45分間加熱した後、油浴を280℃に昇温した。この時点で合

計17mL (理論量の60%) の酢酸が溜出ししていた。280℃で加熱を合計45分間続けた後、油浴をさらに320℃に昇温した。この時点では25mL (理論量の87%) の酢酸が捕集されていた。メルトは滑らかで、クリーム色であり、明らかにより粘稠になつた。320℃で合計45分間加熱を続けた。この45分が過ぎた時点で27mL (理論量の94%) の酢酸が捕集されていた。

次いで系に真空 (0.3 mmHg) を徐々に適用した。メルトの気泡を抑制するように非常な注意を必要とした。十分な真空に到達した後、メルトを320℃に15分間保持し、次いで温度を340℃に上げた。やはり、泡立ちが起きたが、攪拌速度の調節によつて抑制された。この時までメルトは非常に粘稠になつていた。340℃に10分間保持した後、浴を350℃に昇温し、この温度に30分間保持した。メルトは最初は流動性がより高くなつたが、その後、次第に粘稠になりはじめた。

上記の加熱サイクルの終了後、窒素を導入して真空を解放し、窒素雰囲気下にフラスコを放冷し

た。メルトから繊維を引出すことができた。冷却後、フラスコを破し、得られたクリーミー・イエローのポリマーの塊りからガラスの破片を取除き、ポリマーをウイリーミルで粉砕した。

このポリマーは、ペンタフルオロフェノール中 0.1w/v % 濃度、60℃で測定した対数粘度が 8.75 dl/g であつた。このポリマーはまた走査示差熱量法により測定して、100℃でガラス転移変曲を、235℃で弱い吸熱を示した。300℃より高温で直交偏光子により検査すると、ポリマーは溶解異方性を示した。

実施例 2

本実施例は、24:56:10:10のモル比の6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、p-ヒドロキシ安息香酸、テレフタル酸およびp-フェニレンジアミン（またはそれらの誘導体）からのポリ（エステル-アミド）の製造を例示する。

300mL の三口ポリマーフラスコにパドル形密封ガラス攪拌子、ガス導入管、蒸留ヘッド、冷却器、および受け器を取付けた。このフラスコに

6-アセトキシ-2-ナフトエ酸 27.63g (0.12モル)、4-アセトキシ安息香酸 50.45g (0.28モル)、テレフタル酸 8.31g (0.05モル) および N, N'-1,4-フェニレンビスアセトアミド 9.61g (0.05モル) を入れた。触媒として酢酸ナトリウム 0.010g を加えた。フラスコを排気し、窒素で3回フラッシュした。外部砂浴を用いてフラスコを250℃に加熱した。250℃で1275℃、45分間；320℃、45分間；340℃、65分間という温度-時間スケジュールにしたがつて窒素下に重合を行なつた。さらに0.5 mmHgの減圧下で360℃に30分間加熱して重合を完了した。次いで、大量の窒素気流下にパドル攪拌子を取り出すと、糸を引いたポリマーの粘稠な塊りが攪拌子についてメルトから引出された。

室温に冷却後、フラスコを破し、ポリマーを回収した。6mmのふるいを有するウイリーミルを用いてポリマーを粉砕してから、ソックスレー装置によりアセトンで1時間、石油エーテルで1時間抽出した。

得られたポリマーは、ペンタフルオロフェノール中0.1w/v%濃度、60℃で測定して、5.62 dl/g の対数粘度を示した。また、走査示差熱量法により測定すると、このポリマーは300℃でブロードな拡散した吸熱転移を示した。また、このポリマーは、直交偏光子により330℃より高温で検査した場合に、熔融異方性が認められた。

このポリマーを1mmH₂O、130℃で1日間乾燥した。乾燥ポリマーを次いで345-390℃の温度範囲内において0.14 g/mm の押出量で直径0.007インチ(0.18mm)の単一孔ノズルから熔融紡糸した。最大巻取速度は55m/mmであつた。376℃で紡糸した繊維の単フィラメント特性は次の通りであつた。

直線強度	4.5 g/d
伸び	1.3 %
初期モジュラス	447 g/d
デニール	29.7

この繊維の試料を溶糸の流動気流中において300℃で15時間熱処理した。熱処理後の繊維

した。ポリマーを300℃より高温で直交偏光子下に検査したときには、熔融異方性が認められた。

得られた粉末状のポリマーを329℃で0.007インチ(0.18mm)の孔から0.14 g/mm の押出量で単フィラメントとして熔融紡糸した。得られたモノフィラメントは138m/mmの速度で巻取つた。製造された繊維は紡糸まで下記の単フィラメント特性を示した。

直線強度	7.0 g/d
伸び	1.9 %
初期モジュラス	520 g/d
デニール	8.5

この繊維を300℃で8時間加熱した。熱処理した繊維は次の特性を示した。

直線強度	19.9 g/d
伸び	4.0 %
初期モジュラス	525 g/d

実施例4

本実施例は30:30:20:20のモル比の6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、p-ヒドロキシ

の特性を次に示す。

直線強度	11.1 g/d
伸び	2.91 %
初期モジュラス	439 g/d

実施例3

実施例1に記載のポリ(エステル-アミド)を、320℃でのアセトリシスの終了までまったく同様に再び製造した。次いで、真空(0.4mmHg)を適用し、混合物を十分な真空下に45分間だけ加熱攪拌した。温度を次第に330℃に上げ、この温度に10分間保持した。

ポリマーを実施例1のように取出すと、メルトから「木」のような破面を有する長い剛い(stiff)繊維を引出すことができた。ウイリーミルで粉碎後、ポリマーをソックスレー装置でアセトンにより抽出し、乾燥した。

このポリマーはペンタフルオロフェノール中0.1w/v%濃度で60℃において測定した対数粘度が3.45dl/gであつた。走査示差熱量法で測定すると、ポリマーは吸熱のごくわずかな痕跡を示

安息香酸、trans-1,4-シクロヘキサジカルボン酸、およびp-アミノフェノール(またはそれらの誘導体)からのポリ(エステル-アミド)の製造を例示する。

実施例1に記載の装置に、6-アセトキシ-2-ナフトエ酸34.5g(0.15モル)、p-アセトキシ安息香酸27.0g(0.15モル)、95%trans-1,4-シクロヘキサジカルボン酸17.2g(0.10モル)およびp-アセトキシアセトアニリド19.5g(0.101モル)を入れた。触媒として酢酸ナトリウム0.02gを加えた。フラスコを排気し、窒素で3回フラッシュした後、油浴で250℃に45分間、280℃に45分間、320℃に30分間、最後に0.5mmHgの真空下320℃に17分間加熱した。最初、メルトは透明で褐色であつたが、酢酸が溜出するにつれて急速に不透明になつた。次第に黄褐色のメルトはますます粘稠になつた。酢酸溜出液の全収量は26.1mL(理論量の91%)であつた。

真空を適用すると、メルトは泡立つようになつ

たので、過度の起泡を避けるように注意が必要であつた。17分経過後に、不透明で淡黄褐色の粘稠なメルトが攪拌子の軸を伝わって上つてきたので、真空を窒素により解放し、フラスコを窒素雰囲気下に冷却した。溶解ポリマーからは、木のような破面を有する長く剛い繊維を引出すことができた。

得られたポリマーを実施例1と同様に取出し、ワイリーミルで粉碎した。このポリマーの対数粘度は、ペンタフルオロフェノール中0.1 w/v%濃度で60℃において測定して5.07 dl/gであつた。このポリマーは走査示差熱量法により測定したときに、25℃でガラス転移変曲を、また220℃でTm吸熱を示した。さらに、このポリマーは偏光ホットステージ顕微鏡において220℃より高温では異方性のメルトを形成した。

乾燥したポリマーを単一の0.007インチ(0.18 mm)の穴から284℃において押出量0.42 g/min、巻取速度987 m/minで溶解紡糸した。得られたフィラメントの特性を次に示す。

300℃に30分間および320℃に30分間加熱した。酢酸の収量は全部で26.0 mL(理論量の91%)であつた。メルトは不透明な淡黄褐色であつた。次いで泡立ちを少なくするように徐々に真空(0.5 mm Hg)を適用した。真空中にメルトを320℃にさらに50分間加熱した。その後、窒素を導入して真空を解放した。メルトから剛い長繊維を引くことができた。得られたポリマーを窒素下に冷却し、実施例1のように取出した。

得られたポリマーの対数粘度は、ペンタフルオロフェノール中0.1 w/v%濃度で60℃において測定して3.24 dl/gであつた。このポリマーは走査示差熱量法により測定したときに112℃でガラス転移変曲を、また300℃でTm吸熱を示した。さらに、このポリマーは偏光ホットステージ顕微鏡において300℃より高温では異方性のメルトを形成した。

乾燥したポリマーを単一の0.007インチ(0.18 mm)の穴から360℃において押出量0.42 g/min、巻取速度922 m/minで、溶解紡糸した。得られた

直線強度	6.21 g/d
伸び	1.4 %
初期モジュラス	602 g/d
デニール	3.75

実施例5

本実施例は30:20:25:15:10のモル比の6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、p-ヒドロキシ安息香酸、テレフタル酸、p-アミノフェノールおよびヒドロキノン(またはそれらの誘導体)からのポリ(エステル-アミド)の製造を例示する。

実施例1に記載の装置に、6-アセトキシ-2-ナフトエ酸34.5 g(0.15モル)、p-アセトキシ安息香酸18.0 g(0.1モル)、テレフタル酸20.8 g(0.125モル)、p-アセトキシアセトアニリド14.5 g(0.0751モル)およびヒドロキノン2酢酸(エステル)10.0 g(0.052モル)を入れた。触媒として酢酸ナトリウム0.02 gを加えた。

フラスコを排気し、窒素で3回フラッシュし、油浴で250℃に45分間、280℃に45分間、

繊維は下記の単フィラメント特性を示した。

直線強度	7.2 g/d
伸び	1.9 %
初期モジュラス	539 g/d
デニール	3.61

この繊維を窒素の流動気流中において250℃で2時間、次いで290℃で8時間熱処理した。熱処理した繊維の特性は次のとおりであつた。

直線強度	20.5 g/d
伸び	4.5 %
初期モジュラス	476 g/d

実施例6

本実施例は40:20:20:5:15のモル比の6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、p-ヒドロキシ安息香酸、テレフタル酸、1,4-フェニレンジアミンおよび2,6-ジヒドロキシアントラキノン(またはそれらの誘導体)からのポリ(エステル-アミド)の製造を例示する。

実施例1に記載の装置に、6-アセトキシ-2-ナフトエ酸46.04 g(0.2モル)、p-アセトキシ

安息香酸 18.02g (0.1モル)、テレフタル酸 16.61g (0.1モル)、 N,N' -1,4-フェニレンビスアセトアミド 4.81g (0.025モル) および 2,6-ジヒドロキシアントラキノン 2 ^{エステル}酢酸塩 24.32g (0.075モル) を入れた。フラスコを排気し、窒素で3回フラッシュしてから、外部油浴により約250℃に加熱すると、この時点でモノマーは融解し、混合物が重合しはじめた。油浴の温度を1時間かけて250℃から280℃に上げた。その後、装置を300℃に30分間、310℃に10分間、320℃に105分間、330℃に30分間および340℃に45分間加熱した。窒素中冷却後、ポリマーをワイリーミルで粉碎し、実施例2のように抽出を行なった。

得られたポリマーは、ベンタフルオロフェノール中0.1w/v%濃度、60℃で測定した対数粘度が0.98dl/gであつた。このポリマーは走査示差熱量法で測定して122℃のガラス転移温度を示した。このポリマーはまた異方性の熔融相を示した。

空を解放し、窒素雰囲気下にフラスコを冷却した。次いで、実施例2に記載のようにしてポリマーの回収、粉碎および抽出を行なった。

得られたポリマーは、ベンタフルオロフェノール中0.1w/v%濃度、60℃で測定した対数粘度が2.8dl/gであつた。このポリマーは走査示差熱量法で測定して283℃で吸熱を示した。このポリマーはまた異方性の熔融相を示した。

乾燥したポリマーを直径0.007インチ(0.18mm)の単一孔ノズルから344℃の温度において押出量0.42g/min、巻取速度393m/minで熔融紡糸した。得られた単フィラメントの特性は次の通りであつた。

直線強度	3.98 g/d
伸び	1.26 %
初期モジュラス	374 g/d
デニール	10.1

以上に、本発明を好適な態様により説明したが、当業者には明らかなように各種の変更を加えることも可能であり、かかる変更も本発明の範囲内に

実施例7

本実施例は20:20:30:5:25のモル比の6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、p-ヒドロキシ安息香酸、テレフタル酸、1,4-フェニレンジアミンおよび2,6-ジヒドロキシナフタレン(またはそれらの誘導体)からのポリ(エステルアミド)の製造を例示する。

実施例1に記載の装置に、6-アセトキシ-2-ナフトエ酸 23.02g (0.1モル)、p-アセトキシ安息香酸 18.02g (0.1モル)、テレフタル酸 24.92g (0.15モル)、 N,N' -1,4-フェニレンビスアセトアミド 4.81g (0.025モル) および 2,6-ジヒドロキシナフタレン 2 ^{エステル}酢酸塩 30.5g (0.125モル) を入れた。重合触媒として酢酸ナトリウム 200 ppm を加えた。

重合は実施例1と同様に行なつた。フラスコを窒素下に250℃ないし340℃の温度に全部で3時間15分加熱した。その後フラスコを0.3mm Hg の真空下で340℃に45分間加熱した。

この加熱サイクルの終了後、窒素を導入して真

包含されよう。

出願人代理人 弁理士 広 瀬 章 一

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.